



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105658431 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201480056594.6

(22)申请日 2014.10.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105658431 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(30)优先权数据

2013-216168 2013.10.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/077698 2014.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/056781 JA 2015.04.23

(73)专利权人 日清食品控股株式会社

地址 日本国大阪市

(72)发明人 上野友央 田中充

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

B32B 27/18(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

B29C 51/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 11-293059 A, 1999.10.26, 全文.

JP 2011-178957 A, 2011.09.15, 全文.

CN 104903099 A, 2015.09.09, 说明书第

0037-0041段、0051段.

审查员 黄璐

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

热塑性树脂片及成形体

(57)摘要

[课题]本发明提供一种食品用成形品,其即便在成形时具有高拉伸比的深拉伸部或高温成形中,也具有优异的抗静电性及斥水性,不会有损其原本的外观和机械物性。[解决手段]本发明制备一种层叠片,其是2种2层以上的多层构成,其中,包含由热塑性树脂、滑石及白颜料组成的主层、和位于相反侧的由包含至少一种的热塑性树脂和抗静电剂的抗静电性树脂组合物制成的表层。通过对由上述树脂组合物构成的片材进行热成形,从而得到对于防止污染或汤粉末附着有效果的抗静电性优异、且具有斥水性的成形品。高分子型抗静电剂脂肪酸酯磺酸盐作为主成分,因此表面电阻率为 $10^{13} \Omega/\square$ 以下是优选的,水滴接触角为 90° 以上。该层叠片优选通过共挤出法来制造。

1. 一种深拉伸成形体,其是对热塑性树脂片进行热成形而成的深拉伸成形体,其中,所述热塑性树脂片具有:包含表层及主层的2层以上的多层,所述表层包含热塑性树脂和以磺酸盐作为实质性成分的抗静电剂,所述主层包含热塑性树脂和平均粒径为20 μm 以下的无机物添加剂,所述表层的厚度为15~35 μm ,

在通过热成形而对所述热塑性树脂片进行深拉伸时,通过所述主层所含的所述无机物添加剂在所述表层表面形成突起形状,所述表层的斥水性增加。

2. 根据权利要求1所述的深拉伸成形体,其中,基于热成形的深拉伸之后的所述表层的水滴接触角为90°以上。

热塑性树脂片及成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂片及成形体。详细而言,涉及一种热塑性树脂片及成形体,该热塑性树脂片是利用聚烯烃等热塑性树脂得到的复合层叠体,且层间粘接性、热封强度、耐压强度、刚性、耐油性、斥水性等优异。

背景技术

[0002] 食品容器等因带电的灰尘或汤粉、食材的附着所致的内容物的不均匀性或污染成为问题,因此这些制品需要实施过抗静电处理的容器。这些容器由导电性树脂组合物成形、或者在由绝缘性树脂成形的容器的表面涂布导电性涂料而使容器具有不带静电的程度的导电性后再使用。

[0003] 作为上述导电性树脂组合物或导电性涂料的导电剂,最广泛使用的是导电性炭黑。然而,由于炭黑为微粒,因此容易从基材的表面脱离,存在所脱离的炭黑的微粒污染容器的内容物的问题,并且,由于全部为黑色,因此存在容器的设计性差的问题。作为代替导电性炭黑的导电材料,虽然提出了各种的导电性高分子材料,但是这些导电性高分子材料价格昂贵,且被要求大量使用。

[0004] 作为代替导电性高分子材料的导电材料,例如还提出高氯酸锂等解离性无机盐,但是,这些解离性无机盐与构成容器的热塑性树脂或导电性涂料的皮膜形成材料的亲和性低,难以均匀地分散于树脂或皮膜中。另外,若以可得到充分的导电性的量来使用,则解离性无机盐从容器主体或导电性涂膜脱离,该分离的无机盐与上述炭黑同样地实用性差。

[0005] 以往,作为解决这些缺点的手段,有添加阴离子、阳离子、非离子等各种表面活性剂的方法供于实用。然而,添加该表面活性剂的方法虽然在制品成形后的短期内的抗静电性优异,但是在制品表面渗出的表面活性剂会因摩擦、水洗等而丧失,因此难以长期维持性能。而且,合成树脂制品由于成形时的温度为高温,因此表面活性剂发生部分热分解,成为成型时的发烟、制品的着色等的原因。另外,在合成树脂的多层膜及树脂片中,为了发挥抗静电性能,不仅需要在表面层添加抗静电剂,而且需要在核层也添加抗静电剂,添加量变多,在经济上存在不利的方面。

[0006] 以往,作为烯烃聚合物膜用抗静电剂,已知多元醇的脂肪酸酯、聚氧亚烷基烷基醚、羟基烷基取代脂肪族胺、羟基烷基取代脂肪酸酰胺等分子内具有羟基的化合物的混合物(例如参照专利文献1、2)。关于含氮化合物,担心在加热时产生丙烯酰胺,关于不含氮化合物,可列举抗静电性能不足。另外,已知如上所述的分子内具有羟基的化合物与有机磺酸盐的混合物(例如参照专利文献3、4)。但是,这些以往的烯烃聚合物膜用抗静电剂存在以下问题:对烯烃聚合物膜赋予的抗静电性不充分且不均匀,并且防滑性不充分,尤其对烯烃聚合物膜赋予的抗静电性及防滑性会经时性地降低。

[0007] 通常,为了使绝缘水平的塑料成为抗静电水平,进行低分子量的抗静电剂的涂布或混炼。在涂布抗静电剂的情况下,虽然速效性优异,但是会因深拉伸成形、内容物的摩擦而除去表面的被膜。在混炼有抗静电剂的情况下,即使表面的被膜被除去,也会因抗静电剂

的渗出而恢复抗静电性。另外,虽然有通过对由含有抗静电剂的合成树脂形成为杯形状的杯容器周壁实施电晕放电处理,从而使抗静电剂渗出、提高表面的极性的做法,但是存在与盖的密封强度、耐久性的问题,极性物质会污染内容物,因此不优选过量的渗出。(例如参照专利文献5)

[0008] 但是,即使将抗静电剂进行混炼,在因热成形所致的拉伸度大的部位(例如容器的拐角部)难以有效地体现抗静电效果。尤其近年来要求容器的设计性,并且对成形品的各部位要求较高的拉伸。因此,需要即使在具有高拉伸比的部位也显示出充分的抗静电效果的成形品、以及用于形成其的树脂片。

[0009] 另外,在避免产生树脂片成形品的切割磨耗粉的用途中,优选使用由聚丙烯系树脂形成的容器。但是,聚丙烯系树脂容易因成形条件使结晶结构发生变化,且该变化会影响抗静电性的表现速度。例如,与模具接触的面因骤冷而使抗静电性的表现迅速,但是相反面会因缓慢冷却而使抗静电性的表现迟缓。

[0010] 聚丙烯系树脂本身也会因添加均聚物・无规共聚物・橡胶成分所致的结晶化的不同而使自由电子的捕获数不同,因此虽然使用共嵌段聚合物(例如参照专利文献6),但是存在担心成形体的刚性不足的问题。

[0011] 进而,有对树脂片或成形品要求斥水性的情况。例如,在进行使用水的烹调的情况下,以往的容器中使用的离子剥离型的抗静电剂为亲水性,因此水附着于容器,难以得到明确的供水量。为此,通过使树脂片表面含有无机微粒而维持斥水性(例如参照专利文献7)。然而,该方法存在无机微粒剥落、或者分解而溶出到水中等的风险,因此无法被采用在不容许杂质混入的原材、例如食品容器等中。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2001-11204号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2003-82176号公报

[0016] 专利文献3:日本特开2001-164041号公报

[0017] 专利文献4:日本特开2005-132853号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2001-130529号公报

[0019] 专利文献6:日本特开2006-83251号公报

[0020] 专利文献7:日本特再公表2007-029293号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的技术问题

[0022] 因此,本发明的目的在于提供一种热塑性树脂片及由该树脂片成形的成形品,该热塑性树脂片在成形品中即便是模具非接触面或具有高拉伸比的深拉伸部,也与模具接触面同样地被赋予高抗静电性,并且具有斥水性。

[0023] 用于解决技术问题的手段

[0024] 本发明人等进行深入研究,结果发现一种热塑性树脂组合物,其通过将热塑性树脂、特定的抗静电剂和无机物添加剂组合,从而在成形品中即便在模具非接触面及容器等的成形品的拉伸部,也与模具接触面同样地被赋予优异的抗静电性,并且能够对通常具有

亲水性的抗静电剂添加面赋予斥水性,以至完成本发明。

[0025] 即,本发明为一种热塑性树脂片及对该热塑性树脂片进行热成形而成的成形体,该热塑性树脂片具有:包含表层及主层的2层以上的多层,上述表层包含热塑性树脂和抗静电剂,上述主层包含热塑性树脂和无机物添加剂,上述表层的厚度为规定长度以下,在进行拉伸时,上述表层的斥水性增加。

[0026] 进而,优选的是:上述表层的厚度为10 μ m以上且50 μ m以下,在进行拉伸时,上述表层的水滴接触角为90°以上。

[0027] 进而,优选的是:上述表层的表面电阻率为 $9 \times 10^{13} \Omega$ 以下。

[0028] 进而,优选的是:上述表层及上述主层中所含的上述热塑性树脂为聚烯烃系聚合物。

[0029] 进而,优选的是:上述抗静电剂以磺酸盐作为实质性成分。

[0030] 进而,优选的是:上述无机物添加剂的平均粒径为20 μ m以下。

[0031] 发明效果

[0032] 若使用本发明的抗静电性树脂组合物,则可以得到在二次成形中即使在模具非接触面或具有高拉伸比的深拉伸部也具有与模具接触面同样优异的抗静电性的成形品。另外,即使进行拉伸或取向,也能维持高抗静电性,并且可使整个成形品均匀地抗静电。进而,有在表层生成突起的情况,因此可以发挥以往的抗静电材料所无法兼顾的斥水性和抗静电性。另外,本发明的树脂片具有高度的抗静电性和斥水性,因此作为半导体或电子部件的输送容器、化学药品容器、食品用容器、内外包装材料是有用的。

具体实施方式

[0033] [热塑性树脂]

[0034] 作为本发明中的热塑性树脂,使用例如聚烯烃系聚合物。在该聚烯烃系聚合物中,在刚性、耐热性的方面,特别优选聚丙烯系聚合物。

[0035] 本发明中所使用的结晶性聚丙烯系聚合物可以为丙烯的均聚物(聚丙烯)、过半重量的丙烯与其他 α -烯烃(例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等)、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)、芳香族乙烯基单体(例如苯乙烯)、乙烯基硅烷(例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲基硅烷)等的二元以上的嵌段、无规或接枝共聚物、或者它们的混合物。

[0036] 根据用途,可以分别使用均聚物、共聚物,从成形品的刚性的方面出发,可以使用丙烯含量为90~100摩尔%左右的聚合物、例如丙烯均聚物,从抗静电性的方面出发,可以使用共聚物。

[0037] 共聚物的形态可以为嵌段共聚物、无规共聚物中的任一种。予以说明,嵌段共聚物的弹性模量降低,在片材化时,刚性、韧性容易降低。因此,优选使聚丙烯系树脂整体为非嵌段共聚物。

[0038] 聚丙烯系树脂可以为无规立构聚合物,其立体规则性并无特别限定,可例示全同立构、间同立构、由茂金属催化剂生成的茂金属结构等。其中,从简便性及经济性的方面出发,优选一直以来被通用的具有全同立构结构的聚丙烯系树脂。

[0039] 另外,从抗静电性·抗表面白化性与成形加工性或物性平衡的方面出发,更优选

含有结晶性聚丙烯部和乙烯-丙烯无规共聚部的丙烯-乙烯无规共聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物,特别优选丙烯-乙烯嵌段共聚物。

[0040] 在丙烯-乙烯嵌段共聚物中,含有结晶性聚丙烯均聚部分30~100重量%、优选35~95重量%、特别优选40~90重量%和重均分子量(Mw)为200,000~1,200,000、优选为220,000~1,000,000、特别优选为250,000~800,000的乙烯-丙烯无规共聚部分0~70重量%、优选5~65重量%、特别优选10~60重量%,在此,若重均分子量为5万~50万、结晶性聚丙烯均聚部分的含有比例过少于上述范围,则刚性不足,另一方面,若过多于上述范围,则冲击强度不足。若上述乙烯-丙烯无规共聚部分的含有比例过少于上述范围,则冲击强度不足,另一方面,若过多于上述范围,则刚性不足。若重均分子量(Mw)大于上述范围,则成形加工性降低,另外,若小于上述范围,则冲击强度降低。若该丙烯-乙烯嵌段共聚物整体的熔融指数(MI)小于上述范围,则成形加工性(流动性、整体外观)差,另一方面,若过大,则冲击强度不足。

[0041] 另外,聚丙烯系树脂可以单独使用或组合使用两种以上。

[0042] 另外,在添加填料、颜料等的情况下,可以包含聚乙烯系树脂的母料。

[0043] 该聚乙烯系树脂优选低密度聚乙烯(LDPE)或直链状低密度聚乙烯(LLDPE),特别优选直链状低密度聚乙烯。

[0044] 若使用直链状低密度聚乙烯,则可以提高拉伸部(取向部)的抗静电性、尤其是成形品的高拉伸比的部位的抗静电性的早期表现或效果。另外,即使在模具的非接触部,也能与接触部同样地发挥抗静电性的早期表现,使成形品的表面与背面的抗静电性的差异变小。另外,若使用直链状低密度聚乙烯,则至少在片材表面附近(例如从片材表面至5 μ m的深度),直链状低密度聚乙烯容易形成连续相。即,若使用直链状低密度聚乙烯,则在片材表面附近,直链状低密度聚乙烯和聚丙烯形成双连续结构(网状结构)。在片材的内部,形成聚丙烯为基体且直链低密度聚乙烯为分散相的海岛结构。

[0045] 直链状低密度聚乙烯是利用低压聚合法得到的支链少的聚乙烯,且是乙烯与 α -烯烃的共聚物。作为 α -烯烃,具体而言,可例示除乙烯以外的 α -烯烃、例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等 α -C3-12烯烃。在这些 α -烯烃中,优选为 α -C3-10烯烃、更优选为 α -C3-8烯烃、进一步优选为直链状 α -C5-8烯烃(例如1-己烷、1-辛烯等)。这些 α -烯烃可以单独使用或组合使用两种以上。

[0046] 聚丙烯系树脂的熔融指数(MI)为0.1~10g/10分钟、优选为0.2~10g/10分钟、更优选为0.4~3g/10分钟左右。若熔融指数MI过高,则弹性模量、刚性降低,并且在热成形时容易收缩(draw down),难以进行二次成形。另外,不仅使成形品的厚度不均匀,而且还成为皱褶的原因。若熔融指数MI过低,则密封粘接性提高,但难以挤出成形。

[0047] [抗静电剂]

[0048] 若将上述热塑性树脂和抗静电剂组合,则得到抗静电性优异的树脂组合物。作为抗静电剂,可列举例如非离子性抗静电剂、阴离子性抗静电剂、阳离子性抗静电剂、两性抗静电剂等抗静电剂。

[0049] 作为非离子性抗静电剂,可列举:多元醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚[例如聚氧乙烯(氧乙烯平均加成摩尔数1~30)、N,N-双(2-羟基乙基)烷基胺(所谓烷基二乙醇胺)、聚氧乙烯烷基胺、N,N-双(2-羟基乙基)脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基胺脂

肪酸酯、烷基二乙醇酰胺、聚氧乙烯烷基酰胺等。

[0050] 作为阴离子性抗静电剂,可列举烷基磺酸盐[例如C6-24烷基磺酸盐(尤其C8-18烷基磺酸盐)等]、烷基苯磺酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基磺酸酯磷盐、烷基磷酸酯等。作为盐,可列举与氨、胺、碱金属(例如钠)、碱土金属等的盐。

[0051] 作为阳离子性抗静电剂,可列举四烷基铵盐、三烷基苄基铵盐等。作为盐,可列举与卤素原子(例如氯原子、溴原子)、高氯酸等的盐。

[0052] 作为两性抗静电剂,可列举烷基甜菜碱、烷基咪唑鎓甜菜碱、羟基烷基咪唑啉硫酸酯等。

[0053] 在这些抗静电剂中,从与聚烯烃系树脂的相容性、价格及热稳定性的观点出发,通用的是阴离子性抗静电剂、尤其以甘油脂肪酸酯磺酸盐作为主体的阴离子性抗静电剂。由于不包含氮等,因此在需要安全性和高抗静电效果的情况下是优选的。

[0054] 这些抗静电剂可以单独使用或组合使用两种以上。

[0055] 在此,对本发明的合成高分子材料用抗静电剂(以下,简称为本发明的抗静电剂)进行说明。本发明的抗静电剂为以磺酸盐作为实质性成分的抗静电剂。在此所说的实质性成分是指:通常在90重量%以上且不足100重量%的范围内、优选95重量%以上且不足100重量%的范围内、更优选97重量%以上且不足100重量%的范围内含有磺酸盐。

[0056] 另外,作为上述磺酸盐,可列举单烷基硫酸盐、烷基聚氧乙烯硫酸盐、烷基苯磺酸盐等。其中,可列举在分子骨架持有具有碳数1~40的脂肪族烃基的甘油脂肪酸酯化合物。其中,优选具有碳数3~40的脂肪族烃基的甘油脂肪酸酯化合物,更优选具有碳数6~35的脂肪族烃基的甘油脂肪酸酯化合物。

[0057] 本发明的抗静电剂为以磺酸盐作为实质性成分的抗静电剂,而且是以0.1~1000ppm、优选0.5~500ppm的浓度含有特定的金属离子而成的抗静电剂。在此,特定的金属离子是指选自碱金属离子及碱土金属离子中的一种或两种以上,在两种以上的情况下,是指它们的总和(以下,简称为金属离子)。作为该碱金属离子,可列举锂离子、钠离子、钾离子、铷离子、铯离子、钫离子,另外,作为碱土金属离子,可列举铍离子、镁离子、钙离子、锶离子、钡离子、镭离子,其中,优选碱金属离子,更优选钠离子和/或钾离子。另外,可以含有在侧链具有碳数1~18的脂肪族烃基或芳香族烃基的磺酸酯磷盐。

[0058] 如上所述,本发明的抗静电剂为以磺酸钠盐作为实质性成分、且以0.1~500ppm、优选0.5~300ppm的浓度含有金属离子而成的抗静电剂,更优选还将特定条件下的pH设为4.5~7.5的抗静电剂,特别优选该pH设为5.5~7.0的抗静电剂。在此,特定条件下的pH是指:对于使用水/甲醇=50/50(重量比)的混合溶液作为稀释溶液而制备的本发明的抗静电剂的1重量%溶液,使用玻璃电极在溶液温度25℃下测定其pH得到的值。

[0059] 最后,对构成本发明的热塑性树脂片的表层的组合物进行说明。表层的详细情况如后所述,但是,表层的组合物为相对于合成高分子材料100重量份而以0.01~5.0重量份、优选0.05~3.0重量份、更优选0.2~1.5重量份的比例含有上述本发明的抗静电剂而成的组合物。在该表层的组合物的制备中可以采用:1)在合成高分子材料的聚合工序中添加本发明的抗静电剂的方法、2)在合成高分子材料的成形加工时添加本发明的抗静电剂的方法等。

[0060] 抗静电剂的重均分子量为4000以下、优选为150~3000、更优选为200~2000左右。

[0061] 予以说明,根据各成分的种类的不同,最佳范围发生变化,不能一概而论,但是,若抗静电剂过多,则产生树脂组合物的物性降低、表面的粘腻感、密封强度的降低而成为污染的原因,若抗静电剂过少,则抗静电效果不充分。

[0062] [其他添加剂]

[0063] 出于调整抗静电效果的目的,可以在本发明的热塑性树脂中加入高分子量的抗静电剂、金属氧化物、炭黑、导电性赋予剂、高级醇等。还可以根据需要添加抗孔口积脂剂、着色剂、分散剂、脱模剂、稳定化剂(抗氧化剂、紫外线吸收剂、热稳定化剂等)、阻燃剂、润滑剂、抗粘连剂、填充剂等。

[0064] [无机物添加剂]

[0065] 作为无机物添加剂,从由树脂量的使用率降低带来的成本降低、防火性、刚性、耐冲击性等机械物性的观点出发,可列举滑石、云母、炭黑、二氧化硅、白云石粉、硅酸盐、石英粉、硅藻土、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙等。作为化学式,可以为以 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 为主成分的无机添加剂。平均粒径可以为 $20\mu\text{m}$ 以下、优选为 $1.0\sim 18\mu\text{m}$,在块体表面形成斥水性的凹凸、可以提高斥水性等方面,更优选为 $2.5\sim 15\mu\text{m}$ 左右。

[0066] 进而,直接向挤出机中的添加从分散性或防止转矩的提高方面来看是困难的,因此通过将其预先母料化来应对。此时,在生产率和成本的方面,优选相对于聚乙烯系树脂100重量%添加150重量%。

[0067] [白色颜料]

[0068] 作为白色颜料,有锌白、铅白、锌钡白、氧化钛、沉淀性硫酸钡及重晶石粉等。但是,食品用途中仅限于食品添加剂。作为适合食品卫生法的食品添加剂即白色颜料的氧化钛,有99%以上的高纯度氧化钛。从卫生上、卫生管理上及食品的印象上来看,氧化钛的白色颜料最适合于食品用途。作为化学式,可以为以 TiO_2 为主成分的白色颜料。平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ 以下,在可以提高块体的光遮蔽性能等方面,更优选 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ 左右。若添加量多达某个程度,则遮蔽性不再提高,因此可根据与成本的兼顾来决定。

[0069] 进而,直接向挤出机中的添加从分散性或防止转矩的提高方面来看是困难的,因此通过将其预先母料化来应对。此时,在生产率和成本的方面,优选相对于聚乙烯系树脂100重量%添加150重量%。

[0070] [热塑性树脂片的详细情况]

[0071] 本发明的热塑性树脂片为由多层构成的层叠片。热塑性树脂片整体的厚度为 $0.1\sim 3.0\text{mm}$ 、优选为 $0.2\sim 2.0\text{mm}$ 、更优选为 $0.5\sim 1.2\text{mm}$ 左右。

[0072] 在本发明的热塑性树脂片中,至少一个最外层由表层构成。本发明的热塑性树脂片可以通过共挤出法、热层压、干式层压等方法来制备,未必需要粘接剂。予以说明,通过制成由表层构成外层、且中间层中为不包含抗静电剂的层,从而可以降低价格昂贵的抗静电剂的使用量。

[0073] 本发明的热塑性树脂片的制造方法并无特别限制,可以将上述树脂组合物的颗粒供给至通常的挤出成形机,进行熔融混炼,并从模具[平坦状、T字状(T模)、圆筒状(圆形模具)等]挤出而成形为片状。此时的片材构成优选为2种2层或2种3层。按照成为最外层的表层包含热塑性树脂和抗静电剂、成为其他层(例如中间层)的主层包含热塑性树脂和无机物添加剂的方式进行配合。予以说明,可以按照使主层还包含白色颜料的方式进行配合。

[0074] 另外,为了在二次成形后于表层形成突起形状,表层的厚度可以为10~50 μm 、优选为12~40 μm 、更优选为15~35 μm 左右。主层的厚度可以为0.02~5.0mm、优选为0.05~3.0mm、更优选为0.1~2.0mm左右。关于突起的形成,认为:配合到主层的无机物添加剂成为核而使树脂的冷却收缩不同,因此形成突起形状。该突起形状也可以通过利用压纹形状的辊的转印、2种以上的树脂的收缩差、利用旋节分解的海岛状析出得到。

[0075] 对树脂片可以进行拉伸(单轴拉伸或双轴拉伸等),通常为使拉伸(拉取)作用于挤出方向的未拉伸片。予以说明,在片材成形中,挤出的片材通常可用冷却辊(chill roll)进行冷却并卷取。在此种片材成形中,即使对树脂片的一个面进行冷却,也可以提高在片材两面的抗静电性。熔融温度为150~250 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为200~240 $^{\circ}\text{C}$ 左右。在所得树脂片的一面或两面还可以涂布抗静电剂、炭黑、金属氧化物等导电性赋予剂、脱模剂等。

[0076] [二次加工成形品]

[0077] 本发明的聚烯烃系树脂片可以通过自由吹塑成形、真空成形、弯折加工、压空成形、偶模(match mold)成形、热板成形等惯用的热成形等进行二次成形。作为二次成形品,可列举例如包装用材料、食品用容器、药品用容器、托盘、压纹袋或载带等。

[0078] 本发明的树脂组合物及片材,不仅与模具不接触的面的抗静电性大幅提高,而且拉伸或取向所产生的热成形域的抗静电性也大幅提高。更具体而言,若对收容凹部进行热成形,则有热影响的收容凹部的底壁及内外面的抗静电剂大量渗出,因此可早期地表现抗静电性,并且可以使抗静电性持续。

[0079] 片材或二次成形品的表面可以进行表面处理(例如电晕放电或辉光放电等放电处理、酸处理、火焰处理等)。另外,通过较高的深拉伸或拉伸,将主层的添加物形状转印到表面上,因此对提高斥水性是有用的。

[0080] 如以上说明的那样,本发明的热塑性树脂片具有可对合成高分子材料在无损其原本的色相、透明性的情况下赋予优异的抗静电性的效果。另外,可通过表层的形成而仅对表面有效地添加抗静电剂,因此具有可降低制造成本的效果。进而,通过将表层减薄,并且向主层中添加无机添加剂,从而对热成形时在表面生成突起或提高成形体的强度有效果。本发明的表层的组合物具有如下效果:保持合成高分子材料原本的色相、透明性且具有优异的抗静电性,主层极大地有助于形成突起和提高刚性。

[0081] 本发明的成形体的抗静电性、刚性、冲击特性、斥水性优异,例如在制成方便面·即食食品容器的情况下,可以抑制因内容物的带电所致的对杯壁面的附着。而且,由于具有斥水性,因此可明确地把握水位。

[0082] 实施例

[0083] 以下,利用实施例对本发明进行更详细地说明,但是本发明并不受这些实施例的限定。予以说明,实施例的各评价项目的评价方法及所使用的各成分的内容如以下所述。

[0084] [熔融指数(MI、单位:g/10分钟)]

[0085] 熔融指数MI按照JISK7210中规定的方法进行测定。测定温度为230 $^{\circ}\text{C}$,试验载荷为21.18N。

[0086] [丙烯-乙烯嵌段共聚物中的丙烯-乙烯无规共聚物部分相对于全部嵌段共聚物的重量比率X(重量%)]

[0087] 丙烯-乙烯嵌段共聚物中,丙烯-乙烯无规共聚物部分相对于全部嵌段共聚物的重

量比率X(重量%)通过对丙烯均聚物部分和全部嵌段共聚物的各个结晶熔解热进行测定,从而由下式来计算。

[0088] $X = 1 - (\Delta H_f) T / (\Delta H_f) P$

[0089] $(\Delta H_f) T$: 嵌段共聚物整体的熔解热 (cal/g)

[0090] $(\Delta H_f) P$: 丙烯均聚物部分的熔解热 (cal/g)

[0091] [无机粒子添加剂粒径的测定]

[0092] 事先,将粒子在混合前以粉的状态使用激光衍射散射型粒度分布计进行测定。作为测定装置,例如堀场制作所公司制LA-920型在测定精度方面优异,故优选。

[0093] [片材构成厚度]

[0094] 以羽刃切削片材剖面,并利用株式会社NIKON公司制AZ100M光学显微镜,通过粒子的有无层测量表层・主层各层的厚度。

[0095] [抗静电性能1(表面电阻率 $\Omega/\square$)]

[0096] 将挤出片材成形品在温度20℃、湿度50%RH下养护2~7天,测定依据JISK6911测得的表面固有电阻值。

[0097] 测定装置使用三菱化学公司制“Loresta GP”MCP-T600及三菱化学公司制“Hiresta UP”电极UR-100探针,在23℃/50%RH的环境下设置试样,施加500V的电压,分别测定充电1分钟后(电压施加时间为1分钟)的表面固有电阻率。另外,表面固有电阻率的数值以 $\Omega/\square$ 来表示。

[0098] 成形后,将 $1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ 以下设为 Δ ,将优选的 $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^8 \Omega/\square$ 设为 $\bigcirc$,将更优选的 $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 设为 $\odot$,抗静电效果及抗静电能力的恢复力优异。

[0099] [抗静电性能2(带电压衰减半衰期)]

[0100] 将挤出片材成形品在1天后安装到STATIC HONESTMETER(宍戸静电株式会社制),施加10kV、2分钟的电荷,测定停止施加电荷后的半衰期。带电压衰减半衰期的数值以秒(SEC)来表示。该值(SEC)越小,带电量越多时的抗静电性越优异。

[0101] [斥水性(水滴接触角)]

[0102] 关于样品片材和纯水的水滴接触角,基于JIS-R3257(1999年),使用协和界面科学(株)制DropMaster500,进行10次测定,取其平均值作为水滴接触角,数值以角度(°)来表示。予以说明,在测定时,在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 5\%\text{RH}$ 的环境下,向试样膜的测定面滴加水滴后,1分钟后读取水滴所成的角度。水滴接触角越低,亲水性越高,水滴接触角越高,斥水越高。

[0103] [密封粘接强度]

[0104] 将所成形的树脂片于3~30天后置于经真空压空成形的长方体容器(凸缘部片材宽度5mm)中,将层压板纸片(80g/m^2)和聚乙烯树脂($30\mu\text{m}$)的被粘物在温度210(°C)、压力1000(N)、压力保持时间0.7(SEC)的条件以铝模从两侧夹持成形容器凸缘部,将容器与被粘物密封,冷却至常温。之后,在40℃75%RH下退火1周,冷却1小时至常温后,使用拉伸试验机,从长方体角部沿90度方向以300mm/分钟的拉伸速度剥离,将所得的最大强度的值以牛顿(N)来表示。密封粘接强度是容器与盖的密封性的指标,初始强度为20N左右,即使较低,也优选为15N左右,经时性地显著降低成为输送时的密封剥离的原因,因此在实际使用上不优选。

[0105] [抗静电性能3(成形体与汤粉的评价)]

[0106] 将成形的树脂片在3~14天后进行真空压空成形为长方体杯状,称量味之素制干贝素5g于杯中,之后,填充内部并进行密封。在塑料板上进行20cm幅度20次往复的容器内搅拌。搅拌结束后,使PP杯上下反转,使内部填充物落下,进行称量。

[0107] 作为“初始重量”-“落下的重量”=“附着重量”,按照附着重量的结果进行以下的分类。

[0108] ◎:为0.01g以下,非常良好。

[0109] ○:为0.01g以上且0.05g以下,大致良好。

[0110] ×:为0.05g以上,不优选。

[0111] [合计]

[0112] 作为各测定项目的合计的评价,进行以下的分类。

[0113] ◎:无问题。测定项目中具有充分的性能。

[0114] ○:实际使用上无问题

[0115] △:使用上有问题

[0116] ×:不可使用

[0117] [各成分的内容]

[0118] • 热塑性树脂片的制造:PP(A-1)、PP(A-2)、PP(A-3)

[0119] 使用表1所示的丙烯均聚物及乙烯-丙烯嵌段共聚物。由包含丙烯均聚物的重均分子量380,000的丙烯-乙烯共聚物构成,嵌段共聚物在将使用Karl Ziegler系催化剂并利用气相聚合法制造的物质颗粒化、制造片材时进行添加的方法中使用。

[0120] [表1]

[0121]

聚丙烯种类	MI	均聚聚丙烯	无规聚合聚丙烯	乙烯-丙烯共聚物	
		含量 (质量%)	含量 (质量%)	含量 (质量%)	乙烯含量 (质量%)
PP(A-1)	1.9	100	0	0	0
PP(A-2)	2.3	0	100	0	0
PP(A-3)	2.5	95	0	5	30

[0122] [抗静电剂的制造]

[0123] 抗静电剂主成分使用磺酸钠盐,利用搅切机将上述抗静电剂18重量%+抗粘连剂球状二氧化硅3重量%混合在PP(A-2)中后,进行挤出混炼而颗粒化。制作将抗静电成分高浓度地浓缩成的母料,并通过在片材制造时进行添加的方法来使用。

[0124] [无机添加剂的制造]

[0125] 无机添加剂的主成分为滑石,以化学式 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 来表示。利用堀场制作所公司制LA-920型进行测定,使用平粒径 $15.0\mu\text{m}$ 的滑石。利用搅切机向直链状低密度聚乙烯[EVOLUE(注册商标SP3010)三井化学(株)制、密度(JIS K 7112)= 0.925g/cc^3 、MI=0.9/10分钟]中混合60重量%后,进行挤出混炼而使其颗粒化。制作将滑石成分高浓度地浓缩成的母料,将其作为无机添加剂,通过在片材制造时进行添加的方法来使用。

[0126] [白色颜料的制造]

[0127] 白色颜料主成分为氧化钛,以化学式 TiO_2 表示,利用堀场制作所公司制LA-920型进行测定,使用平粒径 $15.0\mu\text{m}$ 的氧化钛。利用搅切机向直链状低密度聚乙烯[EVLUE(注册商标SP3010)三井化学(株)制、密度(JIS K 7112) $=0.925\text{g/cc}^3$ 、 $\text{MI}=0.9/10$ 分钟]中混合60重量%后,进行挤出混炼而使其颗粒化。制作将白色颜料成分高浓度地浓缩成的母料,将其作为白色颜料,通过在片材制造时进行添加的方法来使用。

[0128] [片材的制造]

[0129] 表2表示片材构成配合比率及构成厚度,“PP”是指聚丙烯。将“PP”及“抗静电剂”预先用亨舍尔混合机进行混合后,投入至在表层侧进料的挤出机。“无机添加剂”在 80°C 干燥3小时左右,将“PP”及“白色颜料”预先用亨舍尔混合机进行混合后,投入至在主层侧进料的挤出机。就挤出机而言,表层侧使用螺杆直径 135mm 、螺杆长 4500mm 单螺杆挤出机,主层侧使用螺杆直径 50mm 、螺杆长 2835mm 单螺杆挤出机。在挤出机缸体温度 240°C 下进行熔融混炼后,向多进料块层叠T模的外层供给表层原料,向层叠模的内层(冷却辊相反面)供给主层原料,进行包含表层/主层的构成的2种2层的层叠片共挤出。在模具温度 230°C 下以使主层与 35°C 的冷却辊接触的方式进行铸造,一边进行骤冷固化,一边形成片状。表层/主层的构成厚度比率以挤出量比率来控制,模具压通过齿轮泵以成为一定压的方式进行控制并调整。TD方向的厚度框以加热螺栓方式进行控制,以收纳于中心厚度 $\pm 8\%$ 以内的方式进行调整。利用冷却辊将该片状物冷却,制造宽 $650\text{mm}\times$ 厚 0.9mm 的片材。以气隙设为 1.1m 、拉取速度设为 12.0m/分钟 、拉取片总厚设为 0.9mm 的方式进行调整。制成片材后,在恒温恒湿状态(温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\pm 5\%$)调整24小时以上,对所得的片材的抗静电性能进行测定。测定结果的详细情况如表3所示。

[0130] [成形体的制造]

[0131] 使用株式会社胁坂工程公司制真空压空成形机FVS-500将按照上述所示的方法制作的片材加工成成形体。具体而言,将上述得到的片材固定于 $650\text{mm}\times 650\text{mm}$ 左右的正方形不锈钢框后,利用远红外加热器(温度设定: 550°C)加热20秒,在向母型模具插入公型插头的同时,利用旋转泵进行抽真空,对杯样品(尺寸:外长边 $130\text{mm}\times$ 内短边 $120\text{mm}\times$ 高 95mm 、内长边 $115\text{mm}\times$ 短边 105mm ,凸缘宽单侧 7mm 、壁面厚: $0.2\sim 0.3\text{mm}$ 、长方形容器)进行成形。将成形的杯样品在恒温恒湿状态(温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\pm 5\%$)调整24小时以上,对其一部分进行切割,进行斥水性、抗静电性及密封测定。测定结果的详细情况如表3所示。

[0132] [表2]

[0133]

试验编号	片材构成								
	表层					主层			
	PP (A-1) / %	PP (A-2) / %	PP (A-3) / %	抗静电剂 / %	厚度 / μm	PP (A-1) / %	无机 添加剂 / %	白色颜料 / %	厚度 / μm
实施例 1	95	0	0	5	30	51	40	9	870
实施例 2	0	95	0	5	30	51	40	9	870
实施例 3	0	0	95	5	30	51	40	9	870
比较例 1	85	0	0	15	30	51	40	9	870
比较例 2	98	0	0	2	30	51	40	9	870
比较例 3	95	0	0	5	5	51	40	9	891
比较例 4	95	0	0	5	100	51	40	9	800

[0134] [表3]

[0135]

试验编号	片材评价		成形品评价			
	抗静电性能		斥水性	密封	抗静电性能3	综合评价
	表面电阻率 $\Omega/\square$	带电压衰 减半衰期 /SEC	水滴接触角 /°	粘接强度 /N	汤粉 附着量	合计
实施例 1	10^{-13}	80	100	20	○	○
实施例 2	10^{-13}	75	100	18	○	○
实施例 3	10^{-12}	70	100	20	◎	◎
比较例 1	10^{-11}	60	100	13	◎	△
比较例 2	10^{-15}	140	100	22	×	×
比较例 3	10^{-13}	150	110	20	×	×
比较例 4	10^{-13}	60	70	20	○	×

[0136] 本申请基于2013年10月17日申请的日本专利申请・申请号2013-216168提出,其内容作为参照援引于此。